

บทที่ 2

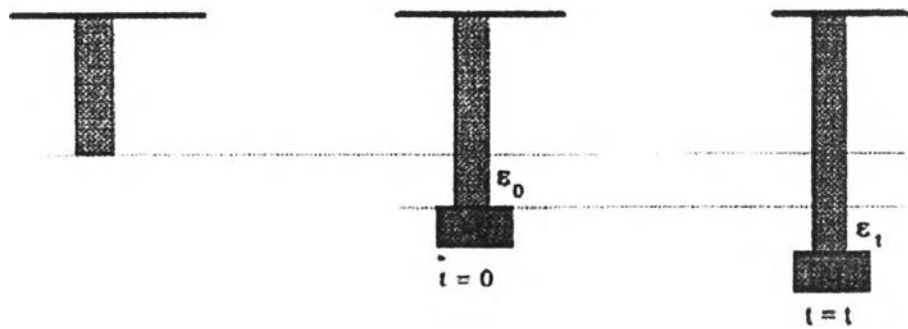
แนวความคิด ทฤษฎี และผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวความคิด ทฤษฎี

2.1.1 สมบัติทางด้านวิสโคอีลาสติกของวัสดุ

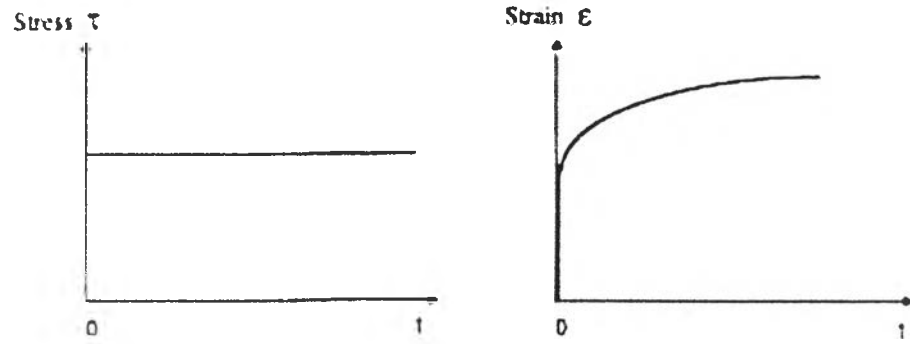
2.1.1ก การคืบ

การคืบเป็นการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของวัสดุที่เป็นฟังก์ชันของเวลาเพื่อเข้าหาจุดสมดุล (dimensional stability) เมื่อมีแรงคงที่แรงหนึ่งกระทำกับวัสดุ เช่น การยืดของยางจะเป็นฟังก์ชันของเวลา ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงสมบัติการคืบของยาง

รูปที่ 2.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงความเค้น และความเครียดกับเวลาสอดคล้องกับการคืบที่แสดงในรูปที่ 2.1 รูปซ้ายมือแสดงถึงความเค้นคงที่เทียบกับเวลากระทำต่อวัสดุในรูปขวามือแสดงถึงความเครียดที่ตอบสนอง ที่เวลา $t = 0$ ความเครียดที่ตอบสนองต่อความเค้นเกิดขึ้นอย่างทันทีทันใด ถือว่าเป็นการตอบสนองของส่วนที่ยืดหยุ่น ที่เวลา $t > 0$ ความเครียดจะเพิ่มขึ้นเป็นฟังก์ชันของเวลา ในช่วงนี้เองที่วัสดุแสดงสมบัติของการคืบ



รูปที่ 2.2 แสดงการเปลี่ยนแปลงของความเค้นและความเครียดกับเวลา

การเปลี่ยนแปลงความเครียดเมื่อมีความเค้นหนึ่งหน่วยกระทำเรียกว่า ฟังก์ชันการคืบ (creep function, $f(t)$) ซึ่งปริมาณนี้สามารถสื่อความหมายถึงสมบัติของวัสดุนั้นได้

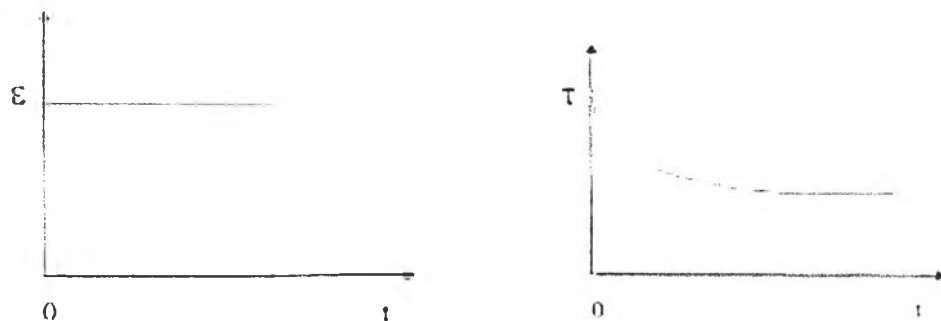
$$f(t) = \varepsilon(t) / \tau \quad (2.1)$$

เมื่อ $\varepsilon(t)$ = ความเครียด
 τ = ความเค้น

ในรูป 2.2 แสดงให้เห็นว่าฟังก์ชันของการคืบ ที่ $t = 0$ ค่า $f(t = 0)$ เพิ่มขึ้นอย่างทันทีทันใดเนื่องจากมีแรงภายนอกกระทำจะแสดงถึงความเครียดที่เกิดขึ้นในส่วนของความยืดหยุ่นสมบูรณ์ หลังจากนั้น $f(t)$ เพิ่มขึ้นอย่างช้า ๆ แสดงว่าเกิดการไหลหนืด และแสดงให้เห็นว่า $f(t)$ ไม่เป็นฟังก์ชันเชิงเส้นของเวลา ซึ่งแสดงว่าเป็นของไหลแบบนอนนิวตันเนียน (Non-Newtonian fluid) และในช่วงเวลาที่ t มาก ๆ $f(t)$ จะคงที่ แสดงว่าเข้าสู่สมดุลใหม่ ซึ่งถือว่าเป็นสมบัติของของแข็ง

2.1.1x การพักความเค้น

การพักความเค้น เป็นปรากฏการณ์ที่ความเค้นลดลงเป็นฟังก์ชันของเวลา ในการคงความเครียดที่ค่าคงที่ค่าหนึ่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงการลดลงของความเค้นเป็นฟังก์ชันของเวลา

ความเค้นที่ความเครียดหนึ่งหน่วยเป็นฟังก์ชันของเวลานั้นเรียกว่าฟังก์ชันการพัก
ความเค้น $g(t)$

$$g(t) = \tau(t) / \varepsilon \quad (2.2)$$

2.1.1ค การคืนรูป

การคืนรูปเป็นปรากฏการณ์ที่ต่อเนื่องจากการคืบหรือการพักความเค้นหลังจากเอาความเค้นหรือความเครียดออก วัสดุยืดหยุ่นจะหดตัวกับสู่สภาพเดิมอย่างสมบูรณ์ทันทีทันใดในขณะที่วัสดุของไหลจะไม่มีอาการหดตัวกลับเลย วัสดุวิสโคอีลาสติกมีสมบัติอยู่ระหว่างวัสดุยืดหยุ่นและวัสดุของไหล ดังนั้นการหดกลับของวัสดุพวกนี้จึงเกิดขึ้นได้บางส่วนและมีบางส่วนผิดรูปไปขณะเดียวกันเมื่อเอาความเค้นออกจะมีบางส่วนสามารถหดกลับได้ทันทีทันใด หลังจากนั้นการหดกลับจะเป็นฟังก์ชันของเวลา วัสดุพอลิเมอร์การคืนรูปจะไม่เป็นฟังก์ชันเชิงเส้นกับเวลา

2.1.2 ทฤษฎีโมเลกุลของวัสดุวิสโคอีลาสติก

2.1.2ก ทฤษฎีของรูส (Rouse or Bead-Spring Model) ของสารละลายเจือจาง

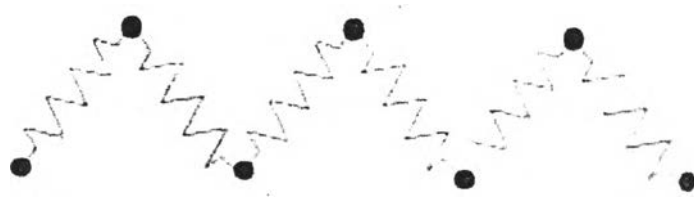
รูส (Rouse) เสนอความคิดว่าในส่วนของการยืดหยุ่นนั้นเกิดจากความสามารถในการจัดเรียงโครงแบบ (Configuration) หรือความสามารถในการเคลื่อนที่ของโซ่โมเลกุล โซ่โมเลกุลที่ประกอบด้วยคาร์บอนเชื่อมแบบพันธะเดี่ยวจะมีอิสระในการหมุนหรือเคลื่อนที่มากกว่าการยึดเหนี่ยวแบบพันธะคู่ เมื่อโซ่โมเลกุลยาวพอที่จะถือว่าการเคลื่อนที่ของโซ่โมเลกุลเป็นแบบเกาส์เซียน (Gaussian) โซ่โมเลกุลจะมีการเคลื่อนย้ายเข้าสู่สมดุลของการเรียงโครงแบบอันใหม่เมื่อมีแรงกระทำ การเปลี่ยนแปลงการเรียงตัวโครงแบบนี้เทียบได้กับการเปลี่ยนแปลงเอนโทรปี ซึ่งการเปลี่ยนแปลงนี้เกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วเมื่อเอาแรงกระทำออกโซ่โมเลกุลสามารถกลับสู่การเรียงโครงแบบอันเดิมอย่างรวดเร็ว การเปลี่ยนแปลงการเรียงโครงแบบของโซ่โมเลกุลกลับไปกลับมาอย่างรวดเร็วเป็นการแสดงสมบัติของความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์ ทฤษฎีของรูสจะแบ่งโซ่โมเลกุลออกเป็นส่วนๆ ในแต่ละส่วนจะประกอบด้วยมอนอเมอร์จำนวนมากเพียงพอ (มากกว่า 50) ในส่วนนี้โซ่โมเลกุลจะสามารถเคลื่อนที่อย่างอิสระแสดงสมบัติการยืดหยุ่น และแต่ละส่วนเมื่อมีการเคลื่อนที่ที่จะเกิดแรงเสียดทานด้านการเคลื่อนที่ขึ้น ทฤษฎีของรูสจึงเหมือนกับสปริงเชื่อมโยงกันด้วยลูกบิด โดยที่ลูกบิดนี้จะเป็นตัวแทนของแรงเสียดทานที่ด้านการเคลื่อนที่ของโมเลกุล

ส่วนที่ยืดหยุ่นนี้สามารถกำหนดได้โดยค่าคงตัวของสปริง ดังสมการ (2.3)

$$K_r = \frac{3KT}{qa^2} \quad (2.3)$$

เมื่อ q คือ จำนวนมอนอเมอร์ระหว่างลูกบิด

a คือ ความยาวของมอนอเมอร์
รูปแบบของรูส แสดงได้ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงรูปแบบของรูส

ส่วนของสปริงและลูกบิดทั้งหมดจมอยู่ในตัวทำละลาย (ของไหล) ที่มีความหนืด η_s จากสมมติฐานอันนี้ได้มีผู้ทำการศึกษามากมาย แต่จะกล่าวถึงจุดมองของ ซิมม์ (Zimm) ที่มีต่อรูปแบบของรูส ดังนี้

ลูกบิดแต่ละลูกจะมีแรงกระทำอยู่ 2 ชนิด คือ

1. แรงเสียดทานระหว่างลูกบิดกับตัวทำละลาย (f_0) เป็นแรงที่ขึ้นกับสัมประสิทธิ์ความเสียดทาน η_s กำหนดเหมือนกับเป็นสัดส่วนระหว่างแรงเสียดทานกับความเร็วสัมพัทธ์ระหว่างลูกบิดกับตัวทำละลายแต่ละส่วนของ โมเลกุลที่มี q มอนอเมอร์จะเขียนความสัมพันธ์ได้เป็น

$$f_0 = q\xi_0 \quad (2.4)$$

เมื่อ ξ_0 เป็น สัมประสิทธิ์ความเสียดทานระหว่างมอนอเมอร์กับตัวทำละลาย

ถ้าเราคิดตามกฎของสโตก (Stoke's law) สัมประสิทธิ์ความเสียดทานระหว่างมอนอเมอร์กับตัวทำละลายสามารถเขียนได้เป็น

$$\xi_0 = 6\pi\eta_s b \quad (2.5)$$

เมื่อ b เป็นรัศมีของมอนอเมอร์

แรงเสียดทานนี้จะมีผลโดยตรงต่อการหันเห (Orientation) ของโซ่โมเลกุลโดยพยายามจะยัดโมเลกุลไปตามทิศของการไหลของตัวทำละลายและพยายามจะดึงให้โมเลกุลยาวออกไปดังรูป 2.5

รูปที่ 2.5 แสดงการเคลื่อนที่ของ โมเลกุลพอลิเมอร์ในตัวทำละลาย

2. แรงที่มาจากส่วนความยืดหยุ่น มี 2 ชนิด คือ

ก. แรงยืดหยุ่นระหว่างลูกบิด เกิดจากความพยายามจะจัดเรียง โครงแบบตัวเองที่ เอนโทรปีสูงสุด ซึ่งแรงนี้แสดง โดยค่าคงตัวของสปริง (K_p) ดังที่กล่าวข้างต้น

ข. แรงจากการกระจายแบบบราวเนียน (Brownian) ซึ่งพยายามจัดเรียง โครงแบบตัวเองให้การกระจายสม่ำเสมอ

สำหรับการเคลื่อนที่แบบสั้นของรูปแบบของรูตซึ่งใช้เงื่อนไขว่าลูกบิดเคลื่อนที่ได้ อิสระ มอดูลัสของการยืดหยุ่น (Storage Modulus) และความหนืดพลวัต (Dynamic viscosity) มี รูปแบบเป็น

$$G'(\omega) = nkT \sum_{p=1}^z \frac{\omega^2 \lambda_p^2}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} \quad (2.6)$$

$$\mu'(\omega) = \eta_s + nkT \sum_{p=1}^z \frac{\lambda_p}{1 + \omega^2 \lambda_p^2} \quad (2.7)$$

$$\text{โดยที่ } \lambda_p = \frac{q^2 a^2 \zeta_0}{24kT \sin^2 \left[\frac{-p\pi}{2(z+1)} \right]} \quad (2.8)$$

เมื่อ n = จำนวนโซ่โมเลกุลต่อปริมาตร

p = เลขจำนวนเต็ม

z = เลขจำนวนเต็ม

สมการข้างบนจะสอดคล้องกับรูปแบบของแมกซ์เวลล์ทั่วไปที่มีจุดสปริงและลูก
สูบ อยู่ z จุดต่อขนานกัน โดยที่ให้แต่ละจุดนั้นมีค่ามอดูลัสเท่ากันเป็น

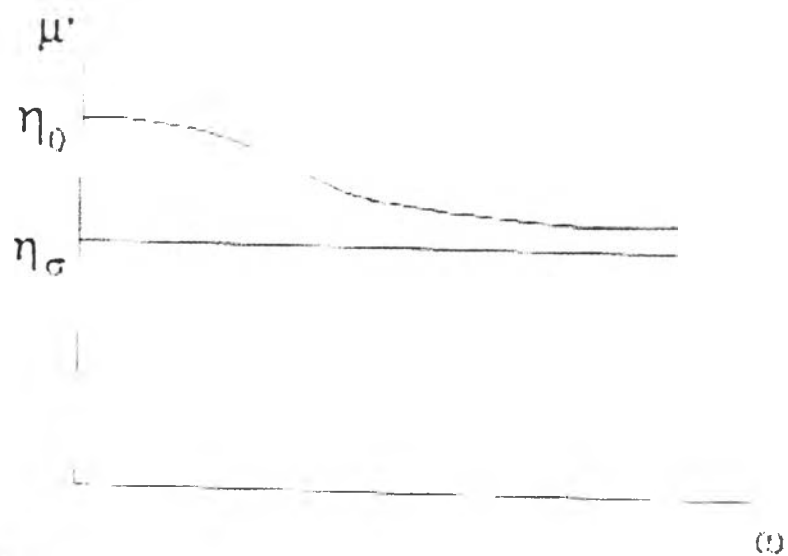
$$G_1 = G_2 = \dots G_z = G = nkT \quad (2.9)$$

สัมประสิทธิ์ความหนืดสอดคล้องกับความสัมพันธ์

$$\eta_p = G\lambda_p = nkT\lambda_p \quad (2.10)$$

จากทฤษฎี จำนวน z เป็นจำนวนของเวลาผ่อนคลาย ในรูปแบบของแมกซ์เวลล์
ซึ่งตรงกับจำนวนส่วนในทฤษฎีของรูส

ทฤษฎีของรูส จะให้ค่าความหนืด $\mu'(\omega)$ ที่ความถี่ต่าง ๆ ดังรูป 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงขอบเขตจำกัดของความหนืดในทฤษฎีของรูส

ที่ความถี่ ω มีค่าสูงมาก $\mu'(\omega)$ มีค่าเข้าใกล้ความหนืดของตัวทำละลาย η_s และ
ที่ความถี่ต่ำ ๆ จะได้ว่า

$$\mu'(\omega) = \eta_0 = \eta_s + \frac{a^2 N^2 \xi_0}{n} \quad (2.11)$$

36

ข้อที่น่าสังเกตคือ เมื่อแทนค่า $\xi_0 = 6\pi\eta_s b$ สามารถที่จะเขียนความสัมพันธ์
ความหนืดของวัสดุพวกนี้กับน้ำหนักโมเลกุล เป็น

$$[\eta_0] = \frac{\pi N_a a^2 b}{6} \frac{N^2}{M} \quad (2.12)$$

โดยที่ N_a เป็นเลขอาโวกาโดร (Avogadro's Number)

M เป็นน้ำหนักโมเลกุลของโซ่โมเลกุล

$$N = (M/M_0)$$

M_o เป็นน้ำหนักโมเลกุลของมอนอเมอร์

$$\begin{aligned} \text{โดยที่ } [\eta_o] &= (\eta_o - \eta_s) / \eta_s \\ \text{หรือค่า } [\eta_o] &= KM \end{aligned} \quad (2.13)$$

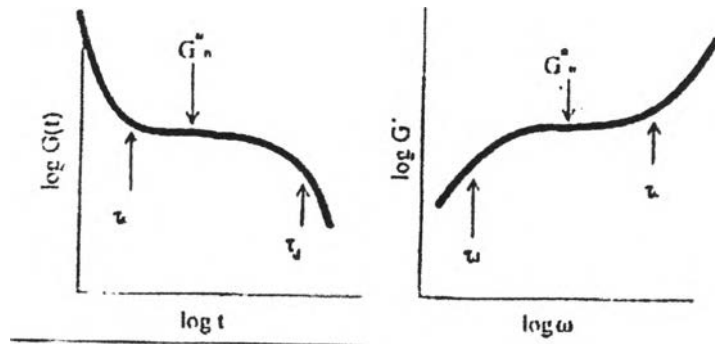
ความสัมพันธ์ในสมการ(2.11) แสดงให้เห็นว่าสารละลายพอลิเมอร์จะมีความหนืดสถิต (η_o) สูงกว่าความหนืดของตัวทำละลาย โดยที่ความหนืดสถิตนี้จะเป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของพอลิเมอร์ และเป็นฟังก์ชันของน้ำหนักโมเลกุลของโซโม่เลกุล ในขณะที่ความสัมพันธ์ในสมการ (2.13) $[\eta_o]$ แปรกับน้ำหนักโมเลกุลเชิงเส้นซึ่งจะไม่สอดคล้องการทดลองที่มีความสัมพันธ์ในรูป

$$[\eta_o] = KM^a \quad (2.14)$$

โดยที่ค่า a อยู่ระหว่าง 0.5 กับ 1

การที่ $[\eta_o]$ ไม่สอดคล้องกับผลการทดลอง เนื่องจากในทฤษฎีได้กำหนดให้ถูกปิดเป็นอิสระ เมื่อรูส (Rouse) ได้พิจารณาว่าถูกปิดมีปฏิกิริยาทางไฮโดรไดนามิกซึ่งกันและกัน พบว่าค่า a มีค่าเท่ากับ 0.5 ทฤษฎีของรูสไม่สามารถทำนายสเปกตรัมของเวลาผ่อนคลายที่ถูกต้องของพอลิเมอร์หลอมที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงได้ เนื่องจากมีการเกี่ยวพันของสายโซ่ปรากฏจึงต้องใช้ทฤษฎีอื่นอธิบาย

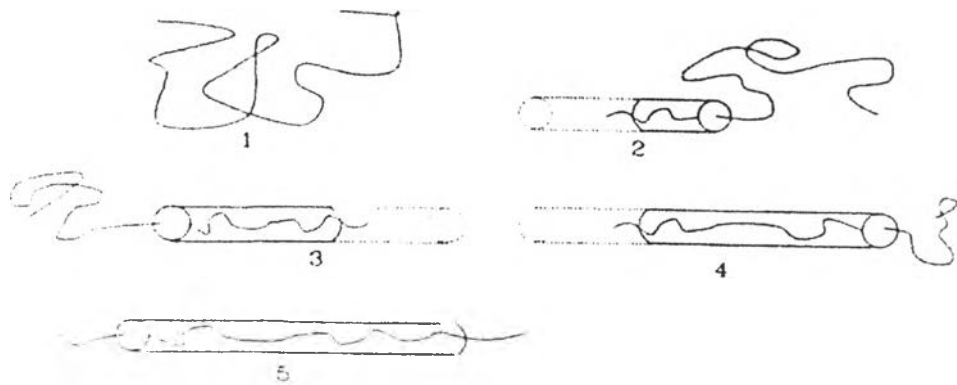
สำหรับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าน้ำหนักโมเลกุลวิกฤต (M_c) จะมีการเกี่ยวพันของสายโซ่เกิดขึ้น ดังนั้นจึงเกิดกระบวนการผ่อนคลาย 2 ช่วง จากรูปที่ 2.7 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log G(t)$ กับ $\log t$ และ $\log G'(\omega)$ กับ $\log \omega$ ช่วงที่ความชันของกราฟเท่ากับ 0 คือช่วงพลาโต การผ่อนคลายในช่วงนี้เกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของโซโม่เลกุลที่มีการพันกัน ส่วน τ_c คือช่วงเวลาผ่อนคลายของสายโซ่รวม แบบจำลองที่ดีที่สุดที่ใช้อธิบายอัตราการผ่อนคลายของโซโม่เลกุลที่ใหญ่ คือแบบจำลองท่อของการคืบคลาน (Reptation tube model) สำหรับเวลาผ่อนคลายสั้น ($t < \tau_c$) สามารถใช้แบบจำลองของรูสได้ แต่สำหรับระยะเวลาผ่อนคลายที่ยาว ($t > \tau_c$) ควรพิจารณาผลกระทบของการพันกันของสายโซ่ร่วมด้วย



รูปที่ 2.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\log G(t)$ กับ $\log t$ และ $\log G'(\omega)$ กับ $\log \omega$

2.1.2ข ทฤษฎีวิสโคอีลาสติกของพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง

แบบจำลองของท่อของการคืบคลาน ซึ่งเสนอโดยจอร์น (Genies) รูปที่ 2.8 โดยอธิบายว่าการหมุนโซ่โมเลกุลหนึ่งให้คืนตัวกลับจากการทำให้เปลี่ยนรูปไปจากรูปปร่างที่พับไปมา ขณะที่โมเมนต์ทอร์ปี่สูงสุดจะถูกขัดขวางโดยจุดเกี่ยวพันกับโซ่โมเลกุลอื่น ซึ่งจะให้ผลเช่นเดียวกับโซ่โมเลกุลถูกบังคับการเคลื่อนที่ภายในท่ออันหนึ่งที่อยู่นิ่ง ดังนั้นแนวรอบจะถูกกำหนดโดยจุดเกี่ยวพันกับโซ่โมเลกุลอื่น ๆ เวลาผ่อนคลายในส่วนของเวลายาวของโซ่โมเลกุลเกิดจากการแพร่ของการเคลื่อนที่เข้าภายในท่อหรือเคลื่อนตัวให้หลุดออกจากท่อ



รูปที่ 2.8 แสดงการเคลื่อนที่ของโซ่โมเลกุลในท่อของรูปแบบของจอร์น (Genies)

สเปกตรัมของเวลาผ่อนคลายที่ยาวกำหนดจากเวลาที่โซ่โมเลกุลกระจายเข้าไปในท่อ เวลานานที่สุดที่โซ่โมเลกุลใช้ในการแพร่จากภายนอกท่อเข้าสู่ท่อ จะเท่ากับเวลาที่โซ่โมเลกุลใช้ในการหลุดออกจากท่อ เวลาผ่อนคลายนี้กำหนดได้เป็น

$$\lambda_r = \frac{L^2}{D} \tag{2.15}$$

โดยที่ L เป็นความยาวท่อ ซึ่งกำหนดให้เท่ากับจำนวนการเกี่ยวพัน N_c คูณด้วย ความยาวเฉลี่ยของโซ่โมเลกุลระหว่างจุดเกี่ยวพัน (b)

$$L = N_c b = a N_c \sqrt{N/N_c} \quad (2.16)$$

สัมประสิทธิ์การแพร่ของโซ่โมเลกุล (D) กำหนดโดยความสัมพัทธ์ของไอส์ไตน์ (Einstein) หรือสัมประสิทธิ์ความเสียหายของโซ่โมเลกุล (ξ) ซึ่งเป็น N เท่าของสัมประสิทธิ์เสียหายของมอนอเมอร์ ξ_0

$$D = \frac{KT}{\xi} = \frac{KT}{N\xi_0} \quad (2.17)$$

$$\text{นั่นคือ} \quad \lambda_r = \frac{N_c N^2 a^2 \xi_0}{KT} \quad (2.18)$$

คอย (Doi) และ เอ็ดเวิร์ด (Edwards) เสนอทฤษฎีว่า เวลาการผ่อนคลายควรสอดคล้องกับเวลาที่ใช้ในการเรียงตัวของมอนอเมอร์ระหว่างจุดเกี่ยวพันกันเท่านั้น โดยแทนค่า M และ N ด้วยค่าเฉลี่ย M_c และ N/N_c ในสมการของเฟอรรี่ เลนเดล และ วิลเลียม เมื่อ M_c คือน้ำหนักโมเลกุลระหว่างจุดเกี่ยวพัน และ N_c เป็นจำนวนจุดเกี่ยวพันบนโซ่โมเลกุล เวลาผ่อนคลายสำหรับในส่วนนี้เขียนได้เป็น

$$\lambda_p = \frac{N^2 a^2 \xi_0}{6\pi^2 N_c^2 KT} \frac{1}{p^2} \quad (2.19)$$

เมื่อเปรียบเทียบเวลาผ่อนคลายที่ยาวของจงันกับเวลาผ่อนคลายที่สั้นของทฤษฎีคอยและเอ็ดเวิร์ด พบว่าเวลาผ่อนคลายที่ยาวจะเป็น N_c^3 เท่าของเวลาผ่อนคลายที่สั้น พิจารณาสมการ (2.17) เทียบกับสมการ (2.19) ดังนั้นสำหรับพอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูงสเปกตรัมของเวลาผ่อนคลายทั้งสองก็จะต่างกันมาก

ทฤษฎีของทฤษฎีคอยและเอ็ดเวิร์ด ได้เสนอมอดูลัสอนุกรม และความหนืดพลวัตสำหรับโมเลกุลใหญ่ ดังต่อไปนี้

$$G'(\omega) = \sum_{\text{impar}} \frac{32RT}{5\pi^2 M_c i^2} \frac{\omega^2 \lambda_1^2}{(1+\omega^2 \lambda_1^2)} \quad (2.20)$$

$$\mu'(\omega) = \sum_{\text{impar}} \frac{32pRT}{5\pi^2 M_c i^2} \frac{\lambda_1}{(1+\omega^2 \lambda_1^2)} \quad (2.21)$$

$$\lambda_1 = N_c N^2 a^2 \xi_0 / \pi^2 KT \quad (2.22)$$

สำหรับพอลิเมอร์ในสถานะหลอมค่าของ η_0 และ J_c^0 สามารถคำนวณจากค่า μ'_0 และ G' จึงจะได้ว่า

$$\eta_0 = \frac{\rho N_a N_c N^2 a^2 \zeta_0}{15M_c} \quad (2.23)$$

$$J_c^0 = \frac{3M_c}{\rho RT} \quad (2.24)$$

สมการ (2.23) จะแสดงให้เห็นว่าความหนืดเป็นสัดส่วนโดยตรงกับน้ำหนักโมเลกุลกำลังสาม ซึ่งทฤษฎีนี้สอดคล้องกับการทดลองดีขึ้น โดยมีความคลาดเคลื่อนบ้างเพราะจากการทดลอง $\eta_0 \propto M^{3.5}$ ส่วนความยืดหยุ่น (elastic compliance) ในช่วงที่ความถี่สูงหรือช่วงการแช่แข็งนี้จะไม่ขึ้นกับน้ำหนักโมเลกุล

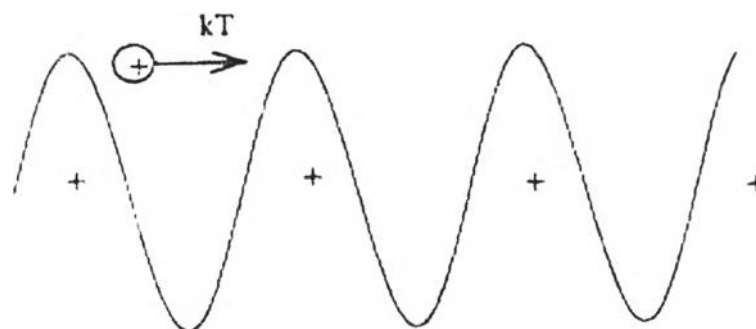
ทฤษฎีของคอยและเอดเวิร์ดได้รับการพัฒนาขึ้นอีกโดยเพิ่มเติมรายละเอียดในส่วนที่ปลายเปิดของโซ่โมเลกุล และการเกิดท่อใหม่เมื่อเกิดการเคลื่อนที่ของโซ่โมเลกุลและการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล อาจทำให้ทฤษฎีนี้ได้รับความสอดคล้องระหว่างทฤษฎีและการทดลองดีขึ้น

2.1.3 ทฤษฎีการไหลของของเหลว

การอธิบายปรากฏการณ์ของการไหลของของเหลวมีแนวคิดในลักษณะคล้ายกับการเคลื่อนที่ของอนุภาคในแลตทิซของอะตอมของของแข็ง ทฤษฎีที่มีแนวคิดเช่นนี้ ได้แก่ ทฤษฎีของแอนเดรด (Andrade) และทฤษฎีของไอรिंग (Eyring)

2.1.3ก ทฤษฎีของแอนเดรด (Andrade)

แอนเดรดเสนอความคิดว่าอะตอมของของเหลวมีลักษณะคล้ายกับอะตอมของของแข็ง อะตอมไม่สามารถเคลื่อนที่ได้อย่างอิสระ แต่ละอะตอมมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างกัน และอะตอมอยู่ใกล้ชิดกันมาก การที่อะตอมหนึ่งเคลื่อนที่ข้ามอีกอะตอม เปรียบเหมือนมันเคลื่อนข้ามกำแพงศักย์ โดยที่อะตอมแต่ละตัวมีพลังงานศักย์ประจำตัวอยู่ เมื่ออะตอมมาอยู่ใกล้กันมาก พลังงานศักย์นี้จะมีการซ้อนทับกัน ทำให้พลังงานศักย์รวมมีรูปร่างเป็นรูปคลื่น ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 รูปแบบการเคลื่อนที่ของแอนเดรด

เมื่อเกิดการไหลจึงเปรียบเหมือนกับว่ามีโมเลกุลไหลอยู่ในพลังงานศักย์นี้ แอนเดรคใช้หลักของสถิติกลศาสตร์ ซึ่งให้โอกาส (P) สำหรับโมเลกุลหนึ่งที่มีพลังงานเฉลี่ย kT เคลื่อนที่ข้ามพลังงานศักย์ระดับ ϵ_c เขียนตามความสัมพันธ์ของโบลต์ซมันน์ (Boltzmann) ได้เป็น

$$P = A e^{-\epsilon_c/kT} \quad (2.25)$$

ในทำนองเดียวกัน ถ้าเราพิจารณาการเคลื่อนที่ของชั้นบาง (lamina) ชั้นหนึ่งเทียบกับอีกชั้นหนึ่งที่อยู่ใกล้กัน การเคลื่อนที่หรือการไหลจะเพิ่มขึ้น (ซึ่งก็คือการลดลงของความหนืด) ถ้าโอกาสของการกระโดดข้ามพลังงานศักย์นี้เพิ่มขึ้น

แอนเดรค เสนอความสัมพันธ์ระหว่าง η กับ T ในรูปสมการ

$$\eta = C e^{\epsilon_c/kT} \quad (2.26)$$

โดยที่ค่า C เป็นค่าคงที่ และ k เป็นค่าคงที่ของโบลต์ซมันน์ สมการ 2.26 เขียนใหม่ในรูป

$$\eta = C e^{E_a/RT} \quad (2.27)$$

เมื่อ $R = kN_a$

$N_a =$ เลขอโวกาโดร (Avogadro Number)

พารามิเตอร์ $E_a = N_a \epsilon_c$ เรียกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการไหล (Activation energy of flow)

ค่าคงที่ C ที่ความเค้นค่าหนึ่ง ๆ จะคงที่ ซึ่งขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์และน้ำหนักโมเลกุล

สมการของแอนเดรคใช้ได้ดีในของเหลว และพอลิเมอร์ในสถานะหลอมที่อุณหภูมิสูงกว่าค่า T_g มาก ๆ แต่ที่อุณหภูมิใกล้ T_g จะไม่สอดคล้องกับการทดลองคืบคาน อย่างไรก็ตามทฤษฎีของแอนเดรคไม่สามารถแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์ความหนืด กับพารามิเตอร์ของพอลิเมอร์ได้ เช่น น้ำหนักโมเลกุล การกระจายของน้ำหนักโมเลกุล การมีกิ่งก้านของโซ่โมเลกุล นอกจากนี้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการไหลยังมีการเปลี่ยนแปลงกับอัตราเฉือน

2.1.3 ข ทฤษฎีของไอรिंग (Eyring)

ไอรिंगได้พัฒนาแนวคิดของแอนเดรค โดยเพิ่มความคิดที่ว่ากำแพงพลังงานศักย์มีค่าลดลงในทิศของการไหล รูปแบบสมการของไอรिंगให้ความถี่ในการกระโดดข้ามกำแพงพลังงานศักย์เป็น

$$f = V e^{-\epsilon_c/kT} \quad (2.28)$$

ϵ_c เป็นกำแพงพลังงานศักย์

v เป็นความถี่ธรรมชาติของโมเลกุล

พลังงานก่อกัมมันต์ไม่ได้ขึ้นระหว่างแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล 2 โมเลกุลเท่านั้น แต่ยังขึ้นอยู่กับแรงยึดเหนี่ยวรวมของโมเลกุลทั้งหมดและพลังงานที่จำเป็นในการเกิดช่องว่าง (free volume) ในตัวของไหล

ให้ λ เป็นระยะห่างระหว่างตำแหน่งที่เหมือนกันในทิศของการไหล ให้ $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ เป็นมิติขนาดของช่องว่างที่บรรจุ 1 โมเลกุล ในกรณีที่ไม่มีกรไหล ความถี่ในการกระโดดข้ามกำแพงไปในทิศของการไหลและในทิศตรงข้ามจะเท่ากัน ในกรณีนี้จะเป็นจริงเมื่อมีพลังงานอันหนึ่งกระทำให้โมเลกุลขึ้นอยู่กับขนาดพลังงานศักย์พหุคูณ พลังงานนี้จะเท่ากับความเร็วเฉือน ($\dot{\gamma}$) เคลื่อนที่ไป ($\lambda/2$) กระทำบนผิว $\lambda_1\lambda_3$ ดังนั้นพลังงานนี้จะมีค่าเป็น $\tau\lambda_1\lambda_3\lambda/2$ ซึ่งดูเหมือนกับว่าพลังงานศักย์ได้ลดลงจาก ϵ_0 เป็น $\epsilon_0 - \tau\lambda_1\lambda_3\lambda/2$

ความถี่ในการกระโดดในทิศทางการไหลเป็น

$$f_+ = v \exp\{-[\epsilon_0 - \tau\lambda_1\lambda_3\lambda/2] / kT\} \quad (2.29)$$

$$f_- = f \exp\{+(\tau\lambda_1\lambda_3\lambda/2kT)\} \quad (2.30)$$

ในทำนองเดียวกันความถี่ในการกระโดดในทิศทางตรงข้ามการไหล

$$f_- = f \exp\{-(\tau\lambda_1\lambda_3\lambda/2kT)\} \quad (2.31)$$

ระยะทางที่เคลื่อนที่ได้ใน 1 วินาที

$$\Delta U = \lambda f_+ - \lambda f_- \quad (2.32)$$

$$\Delta U = \lambda f [e^{+\tau\lambda_1\lambda_3\lambda/2kT} - e^{-\tau\lambda_1\lambda_3\lambda/2kT}] \quad (2.33)$$

$$\Delta U = \frac{2\lambda f \sinh \tau\lambda_1\lambda_3\lambda}{2kT} \quad (2.34)$$

ดังนั้นอัตราเฉือน (shear rate) มีค่าเป็น

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta U / \lambda}{\lambda} = \frac{2\lambda f}{\lambda} \frac{\sinh \tau\lambda_1\lambda_3\lambda}{2kT} \quad (2.35)$$

หรือความหนืด

$$\mu = \frac{\tau\lambda / 2\lambda f \sinh \tau\lambda_1\lambda_3\lambda}{2kT} \quad (2.36)$$

สมการข้างบนเรียกว่าความหนืดนอนนิวทอนเนียน (Non-Newtonian Viscosity)

$\mu = f(\dot{\gamma})$ ในสมการ (2.36) จะแสดงให้เห็นว่าความหนืดเป็นฟังก์ชันเอกซ์โพเนนเชียลของอัตราเฉือน

$\mu = f(\dot{\gamma})$ มีเงื่อนไขการเป็นของไหลนิวทอนเนียน (Newtonian Fluid) เมื่อ

$\frac{\tau\lambda_1\lambda_3\lambda}{2kT}$ มีค่าน้อย จากสมการ (2.36) จะได้ว่า

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} \mu = \eta = \frac{\tau \lambda}{2\lambda f (\tau \lambda_1 \lambda_2 \lambda / 2kT)} \quad (2.37)$$

$$\eta = \frac{\lambda kT}{\lambda^2 \lambda_1 \lambda_2 f} \quad (2.38)$$

ไอริง แทนค่าความถี่ธรรมชาติ (f) ด้วย

$$f = \frac{(2\pi mkT)^{-1/2} kT}{\lambda} e^{-\epsilon_c / kT} \quad (2.39)$$

เมื่อ m เป็นน้ำหนักโมเลกุล และแทนค่า f ลงในสมการ 2.38 จะได้ว่า

$$\eta = \frac{\lambda (2\pi mkT)^{-1/2}}{\lambda \lambda_1 \lambda_2} e^{-\epsilon_c / kT} \quad (2.40)$$

ถ้าให้ $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_3$ และ $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = V_f = V/N_a$ โดยที่ V เป็นปริมาตรต่อโมล ดังนั้นจะได้ว่า

$$\eta = \frac{N_a V_f^{1/3} (2\pi mkT)^{-1/2}}{V} e^{-\epsilon_c / kT} \quad (2.41)$$

ในทฤษฎีของไอริงจะเห็นว่าความหนืดเป็นฟังก์ชันของน้ำหนักโมเลกุล และปริมาตรจำเป็นในการบรรจุหนึ่งโมเลกุลของของไหล (V_f) ซึ่งมีค่า V_f เป็นค่าที่บ่งบอกถึงความสามารถในการเคลื่อนตัวของโมเลกุล

• ทฤษฎีทั่วไปของไอริงสำหรับพอลิเมอร์เหลว

อัตราเฉือนของทฤษฎีไอริงได้แสดงในสมการ (6.11) ซึ่งเขียนเป็น

$$\epsilon = \frac{2\lambda f}{\lambda} \sinh \frac{\tau \lambda_1 \lambda_2 \lambda}{2kT} \quad (2.42)$$

$$\text{ให้ } \beta = \lambda / 2\lambda f, \quad \alpha = \lambda_1 \lambda_2 \lambda / 2kT$$

β เทียบเท่ากับเวลาพักระหว่างการกระโดดข้าม ถ้าเราสมมติว่า β มีลักษณะการกระจายเป็นสเปกตรัมโดยที่แต่ละค่าของ β_i จะสอดคล้องกับ ϵ_i

$$\text{จาก } \epsilon = \frac{1}{\beta} \sinh \alpha \tau \quad (2.43)$$

$$\text{ดังนั้น } \tau_i = \frac{1}{\alpha_i} \text{Asinh } \beta_i \epsilon \quad (2.44)$$

ซึ่งค่า α_i และ β_i จะขึ้นกับลักษณะของรูปร่างและพลังงานศักย์ในแต่ละหน่วยการไหล และไอริงเขียนความเค้นในรูปของผลรวม

$$\tau = \sum_{i=1}^n x_i \tau_i \quad (2.45)$$

โดยที่ x_i เป็นสัมประสิทธิ์อันหนึ่ง

$$\tau = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{\alpha_i} \text{Asinh } \beta_i \varepsilon \quad (2.46)$$

เอา ε หาคลอดเพื่อหาความหนืด

$$\eta = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \beta_i}{\alpha_i \beta_i \varepsilon} \text{Argsh } \beta_i \varepsilon \quad (2.47)$$

ถ้าจะให้ใกล้เคียงกับผลการทดลองจริงแล้ว ค่า n จะต้องมีค่ามาก จึงทำให้การคำนวณจะมีความยุ่งยากมาก

แต่มีข้อสังเกตประการหนึ่งว่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการไหลในพอลิเมอร์ยังคงมีค่าต่ำ คือประมาณ 10-50 kcal/mole เท่านั้น ในขณะที่แรงยึดเหนี่ยวของเวนเดร์วาลส์ (Vander Waals) มีพลังงานการยึดเหนี่ยว 1-7 kcal/mole ทฤษฎีของไอริงมีความสัมพันธ์ $\eta \propto M^{1/2}$ (สมการ 2.40) ซึ่งไม่สอดคล้องกับความเป็นจริงของพอลิเมอร์ที่ $\eta \propto M$ ที่ $M < M_c$ และ $\eta \propto M^{3.5}$ ที่ $M > M_c$ แต่ความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ จึงสอดคล้องดีในอุณหภูมิที่สูงกว่า T_g มาก ๆ และพบว่าพลังงานก่อกัมมันต์ จะขึ้นกับอุณหภูมิและอุณหภูมิกลาสทรานซิชัน (T_g) ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าของว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (kcal/mole) ที่ T_g ต่าง ๆ

| $T - T_g$ | $T_g = 200 \text{ K}$ | $T_g = 250 \text{ K}$ | $T_g = 300 \text{ K}$ | $T_g = 350 \text{ K}$ |
|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 0 | 61.9 | 96.7 | 139.3 | 189.6 |
| 10 | 47.9 | 73.4 | 104.3 | 140.7 |
| 20 | 38.9 | 58.6 | 82.3 | 110.0 |
| 30 | 32.7 | 48.5 | 67.4 | 89.4 |
| 80 | 18.7 | 25.9 | 34.4 | 44.0 |
| 100 | 16.1 | 22.0 | 28.7 | 36.3 |

ทฤษฎีของไอริง จะไม่สอดคล้องกับการทดลองที่อุณหภูมิใกล้ ๆ กับอุณหภูมิ T_g ในช่วงอุณหภูมิ $T_g < T < T_g + 100$ กฎของวิลเลียม เลนเดล และเฟอร์รี จะอธิบายการเปลี่ยนแปลง

ความหนืดกับอุณหภูมิได้ดีกว่า โดยพิจารณาว่าการลดลงของ ϵ_c ที่ความแตกต่าง $(T - T_g)$ เพิ่มขึ้น เป็นการเพิ่มของปริมาตรว่าง (free volume) ในพอลิเมอร์ (ดูจากตารางที่ 2.1 ประกอบ)

วิลเลียม เลนเดล และเฟอร์รี ได้ให้สมการเป็น

$$\ln(\eta(T)/\eta(T_g)) = \frac{1}{f_g + \alpha_f(T - T_g)} - \frac{1}{f_g} \tag{2.48}$$

f_g เป็นสัดส่วนปริมาตรว่างที่อุณหภูมิ T_g

α_f เป็นสัมประสิทธิ์การขยายตัวของสัดส่วนปริมาตรว่าง

กฎของวิลเลียม เลนเดล และเฟอร์รี เขียนในรูปทั่วไปเป็น

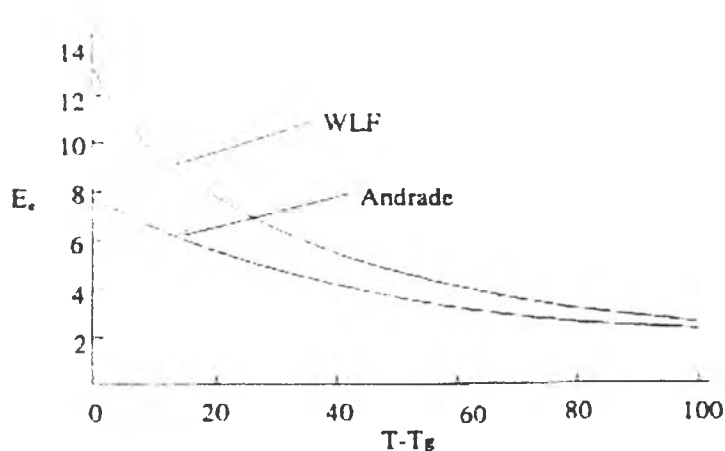
$$\frac{\ln \eta(T)}{\eta(T_g)} = \frac{-17.44 (T - T_g)}{51.6 + T - T_g} \tag{2.49}$$

ในทฤษฎีของวิลเลียม เลนเดล และเฟอร์รี (WLF) นอกจากพลังงานก่อกัมมันต์จะขึ้นกับอุณหภูมิแล้วยังขึ้นกับอุณหภูมิ T_g ด้วย สมการ WLF สำหรับพลังงานก่อกัมมันต์ที่อัตราเฉื่อยน้อย ๆ มีรูปสมการเป็น

$$E_c = \frac{4.21 \times 10^3 T^2}{(5.16 - T - T_g)^2} \tag{2.50}$$

โดยที่ พลังงานก่อกัมมันต์มีหน่วยเป็น kcal/mole

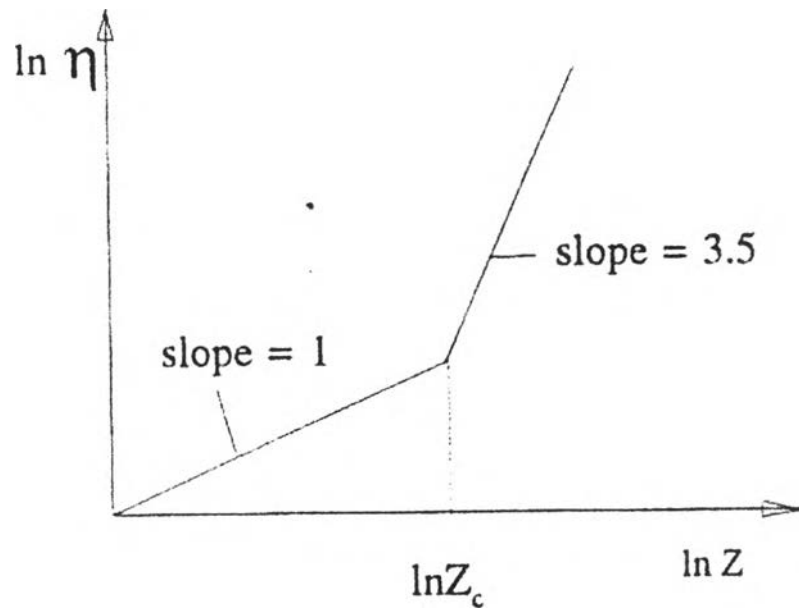
ทฤษฎีของวิลเลียม เลนเดล และเฟอร์รี (WLF) มีพื้นฐานมาจากทฤษฎีปริมาตรว่าง พลังงานก่อกัมมันต์เป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิ ในขณะที่ทฤษฎีของแอนเดรด พลังงานก่อกัมมันต์ของการไหลจะไม่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ การเปรียบเทียบลักษณะกราฟของพลังงานก่อกัมมันต์กับอุณหภูมิจากทฤษฎีทั้งสองแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.10 ความแตกต่างของความหนืดของ WLF และแอนเดรด ที่อุณหภูมิใกล้ T_g

2.1.3ค การเปลี่ยนแปลงความหนืดของพอลิเมอร์กับน้ำหนักโมเลกุล

ทฤษฎีของไอรिंगั้น ให้ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับน้ำหนักโมเลกุลว่า $\eta = C M^{0.5}$ ซึ่งไม่สอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้ว่า $\eta = C M$ ในกรณีที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ และ $\eta = C M^{3.5}$ ในกรณีที่น้ำหนักโมเลกุลสูง รายละเอียดของกฎอันนี้จะสอดคล้องกับพอลิเมอร์ที่มีระดับการพอลิเมอไรซ์ (Z) สูง (M เป็นสัดส่วนกับ Z) กราฟของ $\ln \eta$ กับ $\ln Z$ มีลักษณะทั่วไปดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กราฟทั่วไปของ $\ln \eta$ กับ $\ln Z$

ค่า Z_c เปลี่ยนแปลงไปตามชนิดของพอลิเมอร์ ซึ่งจะมีค่าน้อยสำหรับ โมเลกุลที่มีสภาพขั้วที่มีแนวโน้มของการเกี่ยวพันกันสูงเพราะมีแรงยึดเหนี่ยวจากการมีสภาพขั้ว

ภาพมองของผลการทดลองในรูปที่ 2.11 นั้น ในขอบเขตที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ โซ้โมเลกุลจะไม่มี การเกี่ยวพันกัน เพราะเวลาผ่อนคลายของพอลิเมอร์ที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ นั้นสั้นมากเมื่อเทียบกับเวลาที่โมเลกุลใช้ในการเคลื่อนที่ เมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นถึงค่าหนึ่งที่มีระดับการพอลิเมอไรซ์ Z_c เวลาผ่อนคลายของพอลิเมอร์จะมีค่าเท่ากับเวลาที่โมเลกุลใช้ในการเคลื่อนที่ โซ้โมเลกุลจะมีการเกี่ยวพันกัน การเคลื่อนที่ของโซ้โมเลกุลมีความต้านทานเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเกี่ยวพันกันของโซ้โมเลกุล

ทฤษฎีของไอรिंगั้นไม่สามารถใช้อธิบายถึงความเปลี่ยนแปลงของความหนืดเนื่องจากการน้ำหนักโมเลกุล ทฤษฎีของไอริงอธิบายได้ดีถึงการเปลี่ยนแปลงของความหนืดเนื่องจากอุณหภูมิเท่านั้น

การเปลี่ยนแปลงของความหนืดเนื่องจากการน้ำหนักโมเลกุลที่น้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ ($\eta = C M$) บูซ (Buceche) ใช้ทฤษฎีของลูกปัดอิสระของรูสสำหรับสารละลาย โดยคิดว่าการเคลื่อน

ที่ของโมเลกุลในตัวทำละลายเกิดจากโมเลกุลที่เหมือนกัน โดยกำหนดสัมประสิทธิ์เสียดทาน ξ_0 สำหรับความฝืดภายในและภายนอก ซึ่งจะได้ว่า

$$\eta = \frac{Na}{369} \frac{\bar{r}^2}{M} N\xi_0 \quad (2.51)$$

โดยที่ η เป็นปริมาตรจำเพาะ

จากสถิติโครงรูป (conformation) ของโมเลกุล ซึ่งชี้ให้เห็นว่า r^2 เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ N หรือเป็นสัดส่วนกับ M ดังนั้นค่า r^2/M จะไม่เป็นฟังก์ชันของน้ำหนักโมเลกุล สมการ (2.51) จะให้ผลว่า η เป็นสัดส่วนโดยตรงกับ M (จากค่าของ N) ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองในกรณีที่น่าหนักโมเลกุลต่ำ ๆ เท่านั้น

บุช (Buceche) ได้พยายามขยายทฤษฎีของเขาเพื่ออธิบายการเปลี่ยนแปลงความหนืดที่น้ำหนักโมเลกุลสูง โดยพิจารณาว่าการเคลื่อนที่ของโมเลกุลถูกขัดขวางโดยการเกี่ยวพันกันของโมเลกุล โดยคุณตัวประกอบของการเกี่ยวพัน ($KM^{3/2}$) ลงในสมการ (2.51) ดังนั้นความหนืดเขียนเป็น

$$\eta = \frac{KNa}{369} \frac{\bar{r}^2}{M} N\xi_0 M^{3/2} \quad (2.52)$$

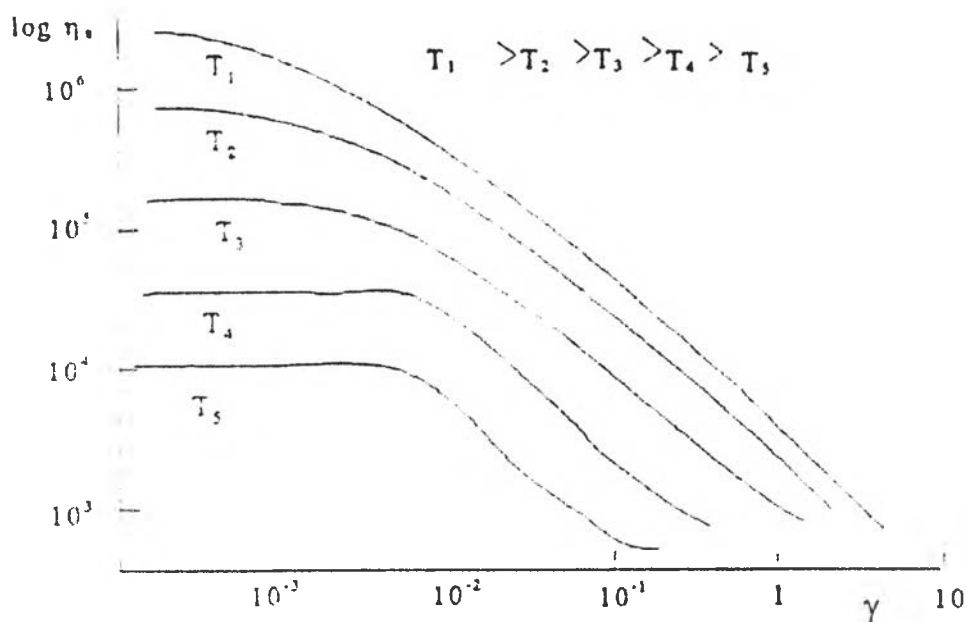
จะได้ว่าความหนืด $\eta \propto M^{5/2}$ ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองดีขึ้นอย่างไรก็ตาม ทฤษฎีของบุชไม่ได้อธิบายถึงการได้มาของตัวคุณตัวประกอบของการเกี่ยวพัน

ผลท้ายสุดของทฤษฎีที่อธิบายปรากฏการณ์รีโอโลยีของพอลิเมอร์ ในสถานะหลอมได้ดีที่สุดในปัจจุบัน คือทฤษฎีโมเลกุลของคอย-เอดเวิร์ด (Doi-edwards) ซึ่งให้ความสัมพันธ์ $\eta \propto M^3$ จากทฤษฎีโมเลกุลเคลื่อนที่ในท่อของเขา ถ้าพิจารณาเพิ่มเติมถึงการเกิดและการสลายท่อใหม่ด้วย เป็นไปได้ที่ทฤษฎีนี้จะใกล้เคียงกับการทดลองยิ่งขึ้น

2.1.3ง ผลของอัตราเฉือนต่อความหนืด

พอลิเมอร์หลอมมีคุณสมบัติไม่เป็นของไหลนิวตันเนียน (Non-Newtonian) ความหนืดปรากฏ (appearance viscosity) η_a ลดลงเมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้น ความหนืดที่อัตราเฉือนสูง ๆ อาจต่ำกว่าความหนืดที่อัตราเฉือนต่ำหลายอันดับ (order) สมบัติที่ความหนืดเป็นฟังก์ชันของอัตราเฉือนของพอลิเมอร์นี้เป็นสมบัติพิเศษของวัสดุที่มีความยาวของโซ่โมเลกุลสูง ในขณะที่พอลิเมอร์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ๆ นั้น อาจไม่แสดงสมบัติอันนี้

ความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดและอัตราเฉือนแสดงดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนืดกับอัตราเฉือน

ในบริเวณที่ลดลงเป็นเส้นตรงเรียกว่าขอบเขตของกฎยกกำลัง (Power law) ซึ่งเขียนความสัมพันธ์ระหว่างความเค้นเฉือนกับอัตราเฉือนเป็น

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (2.53)$$

$$\text{หรือ } \eta_a = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.54)$$

โดย K และ n เป็นค่าคงที่ สำหรับของไหลนิวทอนเนียน $n = 1$ และ $K = \eta_a$ ค่าของ $n < 1$ สำหรับพอลิเมอร์หลอม

ปรากฏการณ์การลดลงของความหนืดเมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้น มีสาเหตุมาจากการหันเห (orientation) ของโซ่โมเลกุลพอลิเมอร์ในสนามการไหล กับการเกี่ยวพันกัน (entanglements) ของโซ่โมเลกุลที่มีเวลาผ่อนคลายมากพอที่จะรู้สึกได้เมื่อโซ่โมเลกุลมีน้ำหนักโมเลกุลมากกว่าน้ำหนักโมเลกุลวิกฤต (M_c) ค่าหนึ่งของอัตราเฉือนขณะนั้น

การเกี่ยวพันมีอิทธิพลต่อการหันเหของโซ่โมเลกุล ที่อัตราเฉือนต่ำมาก ๆ การเกี่ยวพันจะมีเวลานานพอที่จะทำให้เกิดการถื่นไถลของโซ่โมเลกุลที่เกี่ยวข้องกัน และหลุดออกจากกันก่อนที่ความเค้นมากพอที่จะก่อให้เกิดการหันเหของโซ่โมเลกุลในแนวทิศของการไหล ที่อัตราเฉือนสูง โซ่โมเลกุลระหว่างจุดเกาะเกี่ยวจะมีการหันเหก่อนที่จุดเกี่ยวพันจะไถลหลุดจากกัน เปรียบเหมือนว่าแรงกระทำบนจุดเกี่ยวพันหายไป นอกจากนี้ยังมีจุดเกี่ยวพันบางแห่งจะไม่มีแรงกระทำ

นอกเหนือจากอิทธิพลของการเกี่ยวพันต่อการหันเหของโซ่โมเลกุล พอลิเมอร์ที่อยู่หนึ่ง จะมีความหนาแน่นของการเกี่ยวพันมากกว่าพอลิเมอร์ที่กำลังไหล การเปลี่ยนความหนาแน่นของการเกาะเกี่ยวก่อให้เกิดผล 2 ประการ คือ

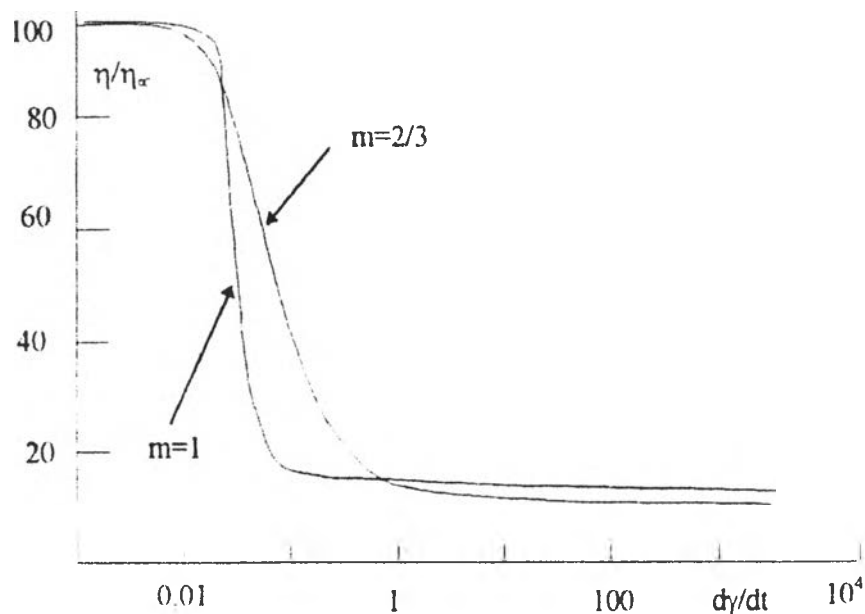
- 1) พอลิเมอร์จะมีความหนืดและความยืดหยุ่นต่ำที่อัตราไหลเฉือนสูง
- 2) ที่อัตราเฉือนสูงมาก ๆ จะไม่มีการเกาะเกี่ยวกันของโซ่โมเลกุล ที่จุดนี้จะไม่มีความยืดหยุ่นและความหนืดจะไม่มีเป็นฟังก์ชันของอัตราเฉือน หรือพอลิเมอร์จะเข้าสู่การไหลแบบนิวทอนเนียนอีกครั้งหนึ่งที่อัตราเฉือนสูงมาก ๆ โดยปกติบริเวณนี้จะไม่ค่อยเห็น เพราะเกิดการไหลแบบไม่สม่ำเสมอ (Instability) เกิดขึ้นก่อน

แกรสส์ลีย์ (Graessley) และ บุษ (Bueche) อธิบายว่า การเกาะเกี่ยวของโซ่โมเลกุลลดลงเมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้น และการเกี่ยวพันนี้จะมีการเกิดขึ้นและสูญหายในการไหลที่เข้าสู่ระดับการไหลสม่ำเสมอ

ครอส (Cross) ให้สมการการลดลงของความหนืดเนื่องจากการเพิ่มอัตราเฉือนจากการทดลองเป็น

$$\eta_a = \eta_\alpha + \frac{\eta_0 - \eta_\alpha}{1 + \Omega\gamma^m} \quad (2.55)$$

เมื่อ η_0 และ η_α เป็นความหนืดในโซลนิวทอนเนียนที่อัตราเฉือนต่ำ และอัตราเฉือนสูง ตามลำดับ ดังที่เคยกล่าวไว้ว่า จากการทดลองยากที่จะได้ค่า η_α จึงถือได้ว่า η_α เป็นค่าคงที่ใด ๆ ค่าหนึ่ง ลักษณะกราฟของสมการนี้มีรูปร่างดังรูปที่ 2.13

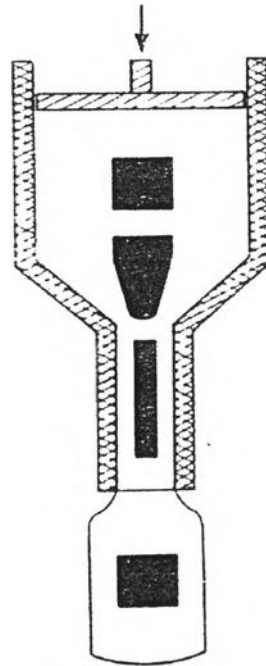


รูปที่ 2.13 ลักษณะรูปกราฟของความหนืดในทฤษฎีครอส

พอลิเมอร์ส่วนใหญ่มีค่า m อยู่ระหว่าง 0.66-1 ค่า η_α เพิ่มขึ้นเมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้นและไม่เป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ทฤษฎีของครอสแม้ว่าอธิบายการลดลงของความหนืดเมื่อเพิ่มอัตราเฉือน แต่ในทฤษฎีนี้ยากที่จะกำหนดค่า η_α และในการทดลองก็เป็นการยากที่เข้าสู่โซนนี้ เพราะการไหลจะเข้าสู่การไหลแบบปั่นป่วนก่อน

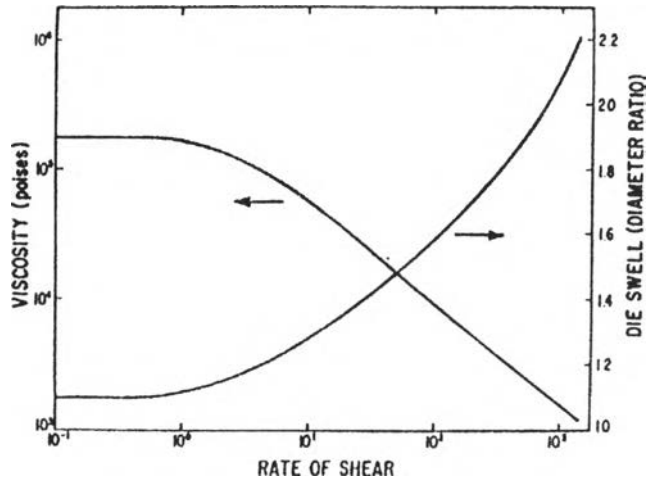
โดยทั่วไปจะนิยมใช้ความสัมพันธ์ $\eta_a = K \dot{\gamma}^{n-1}$ นี้มากกว่าทฤษฎีของครอสเพราะมีรูปแบบสมการที่ง่ายกว่า

2.1.4 ปรากฏการณ์ die swell



รูปที่ 2.14 แสดงผลกระทบของแรงดึงที่กระทำกับพอลิเมอร์ขณะไหลผ่านทางเข้าของท่อคาปิลารีและปรากฏการณ์ die swell ซึ่งแสดงสมบัติการยืดหยุ่นของพอลิเมอร์หลอมบริเวณทางออก

จากรูปที่ 2.14 แสดงพฤติกรรมการยืดหยุ่นของของเหลว ซึ่งทำให้เกิดปรากฏการณ์ die swell ในกระบวนการอัดรีดผ่านท่อคาปิลารี ของไหลที่มีความยืดหยุ่นจะถูกดึงให้ยืดออกโดยแรงเฉือนในคาปิลารี และโดยแรงดึงในทิศทางการไหลในบริเวณทางเข้าของท่อคาปิลารี เมื่อออกจากท่อคาปิลารี แรงต่าง ๆ ที่กระทำกับพอลิเมอร์หายไปทำให้วัสดุที่มีความยืดหยุ่นเกิดการหดตัวกลับซึ่งก่อให้เกิดการขยายตัวทางด้านเส้นผ่านศูนย์กลาง



รูปที่ 2.15 กราฟแสดงค่า die swell และความหนืดซึ่งเป็นฟังก์ชันของอัตราเฉือนในท่อคาปิลารี

จากรูปที่ 2.15 ซึ่งแสดงพฤติกรรมโดยทั่วไปของพอลิเมอร์หลอมเหลวที่ถูกอัดรีดผ่านท่อคาปิลารีในรูปฟังก์ชันของอัตราเฉือน ของเหลวนิวทอนเนียนและพอลิเมอร์ที่อัตราเฉือนต่ำจะมีค่า die swell ประมาณ 1.0 (แต่ในความเป็นจริงแล้ว ค่า die swell จะอยู่ที่ประมาณ 1.1 ซึ่งมีค่าเท่ากับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของวัตถุที่อัดรีดต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อคาปิลารี)

die swell เริ่มปรากฏเมื่ออัตราเฉือนมีค่าเพิ่มขึ้นจนกระทั่งทำให้ความหนืดของของไหลเริ่มมีพฤติกรรมเป็นของไหลนอนนิวทอนเนียน die swell เพิ่มขึ้นเมื่ออัตราเฉือนเพิ่มขึ้น และมีค่าสูงสุดที่อัตราเฉือนที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ melt fracture

die swell ไม่ได้ขึ้นอยู่กับอัตราเฉือนเพียงอย่างเดียวแต่ยังขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่างความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ โดยจะมีค่าลดลงเมื่ออัตราส่วนดังกล่าวเพิ่มขึ้น สาเหตุที่ทำให้ die swell เพิ่มขึ้นนี้ เนื่องจากโมเลกุลเกิดการจัดเรียงตัวโดยแรงดึงขณะไหลผ่านทางเข้าท่อคาปิลารี

เมื่อพอลิเมอร์ถูกอัดรีดผ่านท่อคาปิลารี โมเลกุลจะเกิดการจัดเรียงตัวบริเวณทางเข้าของท่อด้วยแรงดึง จากนั้นจะไหลผ่านท่อคาปิลารี ถ้าท่อคาปิลารียาวโมเลกุลบางส่วนจะเกิดการคลายตัวในท่อ ทำให้เกิด die swell ลดลง ถ้าท่อคาปิลารีสั้นพอลิเมอร์ไม่มีเวลาที่จะคลายตัวในท่อทำให้เกิด die swell สูงที่บริเวณทางออกของท่อคาปิลารี

นอกจากนี้ die swell ยังขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่อัตราเฉือนคงที่ ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้น โมเลกุลเกิดการคลายตัวได้เร็วขึ้นทำให้ die swell ลดลง

ปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลทำให้โมดูลัสเฉือนของพอลิเมอร์หลอมเหลวเพิ่มขึ้นมีแนวโน้มทำให้ die swell เพิ่มขึ้นด้วยเช่น เมื่อน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น อัตราส่วนระหว่าง \bar{M}_w / \bar{M}_n เพิ่มขึ้น หรือโซ่กิ่งยาวขึ้น (กรณีที่มี $M_w > M_n$)

สารเติมแต่งมีผลทำให้ die swell ลดลง การอธิบายผลกระทบของสารเติมแต่งที่มีต่อปรากฏการณ์ die swell นี้ยังไม่ชัดเจน เนื่องจากการเพิ่มปริมาณสารเติมแต่งมีผลทำให้โมดูลัสยืดหยุ่นเพิ่มขึ้น แต่ความเป็นไปได้ของผลกระทบของสารเติมแต่งอาจเกิดจากการที่สารเติมแต่งทำให้กระบวนการไหลเปลี่ยนไปทำให้การจัดเรียงตัวบริเวณทางเข้าท่อคาปิลารีลดลง หรือสารเติมแต่งอาจทำให้โมดูลัสเพิ่มสูงมากจนกระทั่งทำให้การจัดเรียงโมเลกุลลดลง แต่ถ้าอนุภาคของสารเติมแต่งมีการจับตัวเป็นก้อนในของผสม die swell จะเพิ่มขึ้นถ้าปริมาณสารเติมแต่งดังกล่าวเพิ่มขึ้น

มีสมการหลายสมการที่ใช้ทำนายปรากฏการณ์ die swell แต่ส่วนมากให้ผลที่แตกต่างจากผลการทดลองเล็กน้อย หนึ่งในทฤษฎีเหล่านี้คือ ทฤษฎีของ Mendelson, Finger และ Bagley ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนของ die swell (B) กับ first normal stress difference ($\sigma_{11}-\sigma_{22}$) และ recoverable shear strain (S_R)

$$(\sigma_{11}-\sigma_{22}) = \frac{2\tau_w}{3} (B^4+2B^2-3)^{1/2} \quad (2.56)$$

$$S_R = \frac{(B^4+2B^2-3)^{1/2}}{3G} = \frac{2\tau_w}{3G} \quad (2.57)$$

ความเค้นเฉือนที่ผิวท่อคาปิลารี คือ τ_w และ G คือ โมดูลัสเฉือนของพอลิเมอร์ หลอมเหลว อัตราส่วน die swell (B) คือ อัตราส่วนระหว่างรัศมีของวัสดุอัดรีดต่อรัศมีของท่อคาปิลารี

ทฤษฎีอื่น ๆ ให้ค่า die swell ที่ใกล้เคียงกันแต่อาจมีรูปแบบสมการแตกต่างกัน

2.1.5 หลักการทำงานของเครื่องอัดรีด (Extruder)

เครื่องอัดรีด ทำหน้าที่อัดและหลอมพอลิเมอร์ให้เป็นเนื้อเดียวกันผ่านหัวฉีดเพื่อขึ้นรูปตามที่ต้องการ แบ่งออกเป็น 3 ช่วง คือ

2.1.5ก ช่วงส่งพลาสติกเข้า (Feed zone)

ช่วงส่งพลาสติกเข้า (Feed Zone) ทำหน้าที่ให้ความร้อนเบื้องต้น และลำเลียงพลาสติกไปยังช่วงอัดพลาสติก (Compression zone) โดยจะต้องได้รับการออกแบบที่เหมาะสมขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์ โดยจะต้องไม่ทำให้เกิดการป้อนที่ไม่ต่อเนื่อง (over feed หรือ starving) การลำเลียงเกิดขึ้นเนื่องจากแรงเสียดทานระหว่างพอลิเมอร์ กับผนังกระบอกเกลียวหนอน (Barrel) และเกลียวหนอน (Screw) การลำเลียงจะเกิดได้มากถ้าแรงเสียดทานระหว่างผนังกระบอกเกลียวหนอน (Barrel) กับพอลิเมอร์มาก เกลียวหนอนบางชนิดมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในบริเวณช่วงส่งพลาสติกไม่คงที่ โดยมีขนาดใหญ่ขึ้นจากบริเวณทางเข้าของพลาสติกไปยังช่วงอัดพลาสติก

เพื่อให้ของแข็งเกิดการอัดตัวและขับอากาศออกจากพลาสติก และทำให้พลาสติกมีแรงขับเคลื่อนไปยังส่วนถัดไปของเกลียวหนอน แต่ในที่นี้จะกล่าวถึงสมการทางคณิตศาสตร์ซึ่งแสดงแบบจำลองของการไหลในช่วงส่งพลาสติกเข้า โดยมีสมมติฐานว่าความลึกของเกลียวหนอนบริเวณนี้มีค่าคงที่ ทำให้ลักษณะการไหลเป็นแบบ Plug Flow จากรูปที่ 2.16 เมื่อความเร็วในทิศทางการไหลเป็น v_z ความเร็วในแนวแกนเกลียวหนอนคือ v_{pl} และความเร็วเชิงมุม คือ v_θ อัตราการไหล (G) มีค่าเท่ากับ

$$G = \frac{V_p \rho (\pi(D_b^2 - D_s^2) - cH)}{4 \sin\theta} \quad (2.58)$$

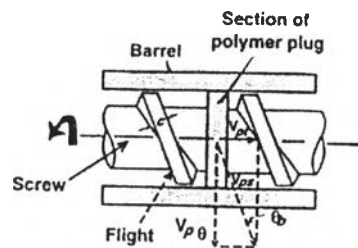
โดยที่ D_b และ D_s คือขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของกระบอกเกลียวหนอน (Barrel) และ เกลียวหนอน (Screw) ตามลำดับ

ρ คือ ความหนาแน่นของของแข็ง

H คือ ความลึกของร่องเกลียวหนอน

c คือ ความกว้างเกลียวของเกลียวหนอน

θ คือ มุมเกลียวหนอน



รูปที่ 2.16 แบบจำลองการไหลช่วงป้อนพลาสติก

สมการดังกล่าวอาจเขียนให้อยู่ในรูปสมการแสดงความสัมพันธ์กับความเร็วในแนว plug flow ได้ดังนี้ อัตราการไหลรวม (G) คือ

$$G = \frac{\pi N H D_b (D_b - H) \rho \tan\phi \tan\theta}{\tan\phi + \tan\theta} \left[1 - \frac{c}{\pi(D_b - 4)} \sin\theta \right] \quad (2.59)$$

โดยที่ ϕ คือมุมระหว่าง v_{pl} กับ v_z

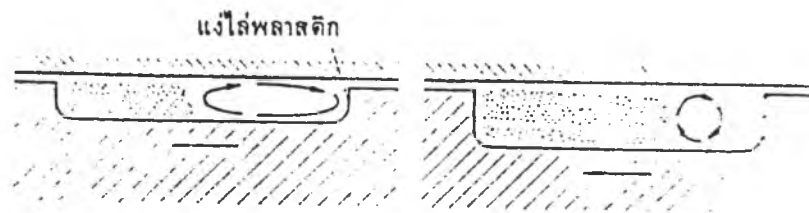
N คือความเร็วการหมุนของเกลียวหนอน

2.1.5x ช่วงอัดและหลอมพลาสติก (Compression and metering zone)

ช่วงอัดและหลอมพลาสติก (Compression and metering zone) ทำหน้าที่อัดพอลิเมอร์ให้หลอมเหลว และผสมเป็นเนื้อเดียวกัน หลักการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ (แสดงในรูปที่ 2.17) เริ่มต้นจากการรับความร้อนจากอุปกรณ์ให้ความร้อน (heater) ทำให้พอลิเมอร์ที่อยู่ติดกับผนังกระบอกเกลียวหนอนหลอมเป็นแผ่นบาง ๆ หลังจากนั้นเกลียวของเกลียวหนอนจะปาดพอลิเมอร์เหลวจากผนังกระบอกเกลียวหนอนให้รวมตัวกันเป็นแอ่งพอลิเมอร์เหลว การแลกเปลี่ยน

ความร้อนจะเกิดขึ้นระหว่างพอลิเมอร์หลอมกับพอลิเมอร์ที่ยังไม่หลอมในร่องเกลียวหนอน ทำให้แอ่งพอลิเมอร์หลอมขยายตัวขึ้นจนไม่มีพอลิเมอร์ที่เป็นของแข็งหลงเหลืออยู่ นอกจากนี้ความลึกของร่องเกลียวหนอนช่วงอัดพลาสติกยังไม่คงที่ด้วย โดยความลึกของร่องเกลียวหนอนจะลดลงจากช่วงส่งพลาสติกเข้า (Feed zone) ไปยังปลายด้านหน้าของเกลียวหนอน ส่งผลให้ความดันในช่องทางการไหลเพิ่มขึ้น ทำให้พอลิเมอร์ผสมเคลื่อนที่ไปยังช่วงขึ้นรูป (Die zone) ได้

การหลอมเหลวของพอลิเมอร์เกิดขึ้นเนื่องจากพอลิเมอร์ได้รับความร้อนจากอุปกรณ์ให้ความร้อนผ่านทางผนังกระบอกเกลียวหนอน การถ่ายเทความร้อนจากการผสมกันระหว่างพอลิเมอร์หลอมกับพอลิเมอร์ที่ไม่หลอม และความร้อนจากการเสียดสี



รูปที่ 2.17 รูปภาพแสดงหลักการหลอมเหลวของพอลิเมอร์ในเครื่องอัดรีด

สมการแสดงแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการไหลในช่วง Compression and metering zone ประกอบด้วยการไหล 2 ชนิดคือ drag flow และ pressure flow สมมติฐานของสมการคือของไหลเป็นนิวทอนเนียน และความลึกของร่องเกลียวมีค่าคงที่ (Tadmor and Gogos, 1979)

$$Q = \frac{V_z W(H-\delta_p) F_d}{2} + \frac{WH^3}{12\mu} \frac{(-\partial P)}{\partial z} F_p (1 + f_1) \quad (2.60)$$

โดยที่ $(H-\delta_p)$ คือ ระยะห่างระหว่างปลายเกลียวหนอน (flight) กับกระบอกเกลียวหนอน (barrel)

Q คือ อัตราการไหลเชิงปริมาตร

W คือ ระยะห่างระหว่างเกลียวของเกลียวหนอน (distance between flight)

$-\partial P/\partial z$ คือ การเปลี่ยนแปลงความดันต่อหน่วยความยาว

F_d และ F_p คือ shape factor ของ drag flow และ pressure flow

f_1 คือ complex factor ของรูปร่างเกลียวหนอน (screw geometry)

V_z คือ ความเร็วการไหลซึ่งขึ้นอยู่กับความเร็วมุมของเกลียวหนอน (N)

shape factor ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนระหว่าง H ต่อ W ถ้ามีค่าน้อยมากมักจะเท่ากับ 1

สมการดังกล่าวอาจเขียนให้อยู่ในรูปแบบง่ายๆ ได้ดังนี้

$$Q = \frac{AN + B}{\mu} \frac{(-\partial P)}{dz} \quad (2.61)$$

โดยที่ A และ B คือ shape และ channel factor

พอลิเมอร์ที่หลอมเหลวและเป็นเนื้อเดียวกัน จะถูกลำเลียงมายังด้านหน้าของเกลียวหนอนก่อนที่พอลิเมอร์จะไหลเข้าสู่หัวฉีดที่ทำหน้าที่ขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ พอลิเมอร์จะไหลผ่านตะแกรง (screen pack) และแผ่นเจาะรู (breaker plate) ที่ทำหน้าที่ป้องกันสิ่งแปลกปลอมที่เป็นของแข็งไม่ให้ผสมออกไปกับผลิตภัณฑ์ และทำให้ความดันของพอลิเมอร์หลอมหน้าเกลียวหนอนเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้แผ่นเจาะรู (breaker plate) ยังทำหน้าที่ลบความทรงจำของพอลิเมอร์ที่ไหลผ่านเกลียวหนอนมา ถ้าไม่มีแผ่นเจาะรูผลิตภัณฑ์จะเกิดการโค้งงอตามลักษณะการไหลผ่านเกลียวหนอนในภายหลังได้

2.1.5ค ช่วงขึ้นรูป (Die zone)

ช่วงขึ้นรูปมีหน้าที่ขึ้นรูปพอลิเมอร์หลอมให้มีรูปร่างลักษณะเฉพาะตามที่ต้องการ ปปรากฏการณ์ที่มักพบกับกระบวนการอัดรีดและมีสาเหตุมาจาก die คือ melt fracture สาเหตุของการเกิด melt fracture มาจากการไหลที่ไม่เสถียรบริเวณทางเข้าของ die และไม่สูญหายไปก่อนที่พอลิเมอร์หลอมจะออกจาก die

แบบจำลองของสมการทางคณิตศาสตร์อย่างง่ายของการไหลบริเวณ die แสดงดังสมการที่ 2.62 เมื่ออัตราการไหลสุทธิของพอลิเมอร์ที่ออกจากเกลียวหนอนที่ความดันคงที่ค่าหนึ่งมีค่าเท่ากับอัตราการไหลสุทธิเมื่อออกจาก die สมมติว่าของไหลเป็นแบบนิวทอเนียน

$$Q = \frac{K \Delta P}{\mu} \quad (2.62)$$

เมื่อ K คือ drag coefficient สำหรับ die

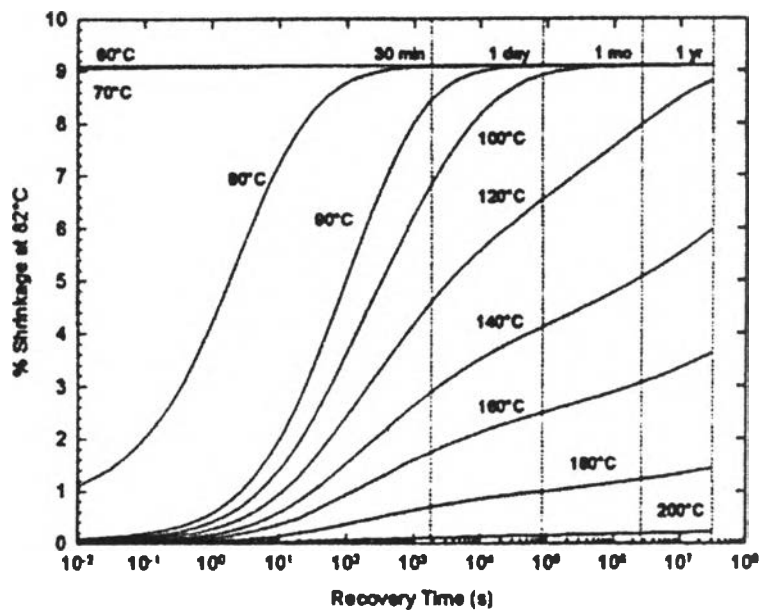
μ คือ ความหนืดของพอลิเมอร์หลอม

ΔP คือ ความดันลดขณะที่พอลิเมอร์ไหลผ่าน die

2.2 ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

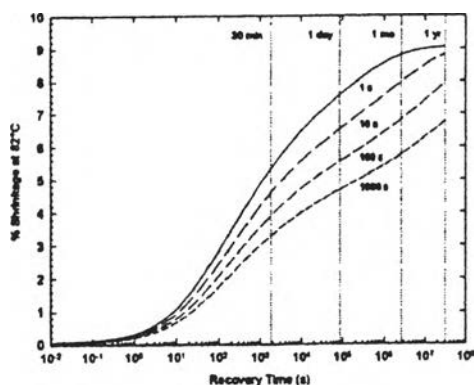
จากผลงานการวิจัยของ E. Ray Harrell¹ เรื่อง การประมาณแบบจำลองสำหรับวิเคราะห์การคงค้างอยู่ของความเครียด และการหดตัวของแผ่น PVC ที่มาจากการอัดรีด (Approximate Model for Analyzing Frozen-in Strains and Shrinkage of Extruded PVC Linear Profiles) ให้ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับการหดตัวของ PVC ที่ผ่านการอัดรีดดังนี้

1. การหดตัวช้าลงเมื่ออุณหภูมิการยืดตัวมีค่าสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.18 ข้อมูลที่ได้คือ เวลาที่ใช้ในการหดตัวกลับของชิ้นงานที่ผ่านการดึงให้ยืดออก 10% เป็นเวลา 10 วินาทีที่อุณหภูมิต่าง ๆ แล้วทำให้เย็นตัวที่ 82 องศาเซลเซียส



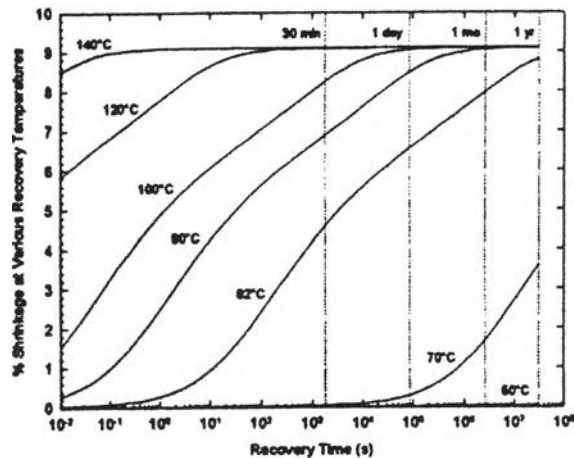
รูปที่ 2.18 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์การหดตัวที่เวลาต่างๆ ณ อุณหภูมิ 82 องศาเซลเซียส เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการดึงให้ยืด ขณะที่ระยะยืดคงที่ 10 เปอร์เซ็นต์ เป็นเวลา 10 วินาที (E. Ray Harrell¹)

2. เวลาที่ใช้ในการหดตัวกลับสู่สภาพเดิมเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาที่บังคับให้ยืดตัว จากรูปที่ 2.19 เป็นข้อมูลที่แสดงระยะเวลาหดตัวของ PVC ที่ถูกดึง 10% ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 1, 10, 100 และ 1000 วินาที โดยที่เวลาดึงให้ยืดตัว 1000 วินาที ชิ้นงานมีแนวโน้มที่จะหดตัวกลับสู่สภาพเดิมได้แต่ต้องใช้เวลามากกว่า 1 ปี ที่อุณหภูมิ 82 องศาเซลเซียส



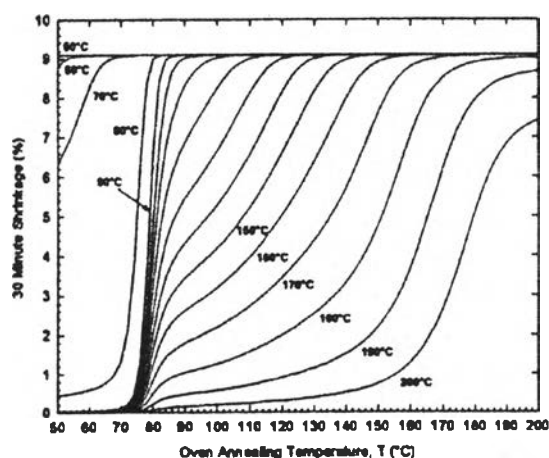
รูปที่ 2.19 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์การหลุดที่เวลาต่าง ๆ ณ อุณหภูมิ 82 องศาเซลเซียส เมื่อเปลี่ยนแปลงเวลาการดึงให้ยึด ขณะที่ระยะยึดคงที่ 10 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิ ขณะที่ยึดคงที่ 120 องศาเซลเซียส (E. Ray Harrell¹)

3. ค่าการหลุดเพิ่มสูงขึ้นเมื่อแรงที่ใช้ในการดึงออกเพิ่มขึ้น การทดลองกระทำที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส โดยดึงด้วยแรงต่างๆ กันให้ยึดออก 1, 5, 10 และ 20% เป็นเวลา 10 วินาที หลังจากนั้นลดอุณหภูมิลงเหลือ 82 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที ค่าการหลุดที่วัดได้คือ 0.5, 2.41, 4.59 และ 8.42% ตามลำดับ ขณะที่ระยะยึดตัวที่หลงเหลืออยู่เป็นเวลาดังกล่าวมีค่า 0.495, 2.47, 4.95 และ 9.90% ตามลำดับ
4. การคืนตัวกลับเร็วขึ้น เมื่ออุณหภูมิกคืนสภาพ (recovery temperature) เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.20 เป็นการทดลองวัดค่าการหลุดที่อุณหภูมิต่างกัน หลังจากการดึงให้ยึด 10% เป็นเวลา 10 วินาที ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ตัวอย่าง เช่นเมื่อใช้ค่าการหลุดที่อุณหภูมิต่ำ 82 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที เป็นตัวเปรียบเทียบ จะเห็นว่าที่อุณหภูมิต่ำ 70 องศาเซลเซียส จะต้องใช้เวลามากกว่า 1 ปี ในการทำให้ได้ค่าการหลุดเท่ากัน ขณะที่อุณหภูมิต่ำ 90 องศาเซลเซียสใช้เวลาเพียงแค่ 15 นาที นอกจากนี้รูปที่ 2.20 ยังแสดงให้เห็นว่าการยึดตัวที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 วินาที จะสามารถกลับสู่สภาพปกติได้อย่างสมบูรณ์ภายในระยะเวลา 30 นาทีที่อุณหภูมิต่ำ 120 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.20 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์การหดตัวที่เวลาต่าง ๆ เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ การคืนสภาพ ขณะที่ระยะยืดคงที่ 10 เปอร์เซ็นต์ เวลา 10 วินาที ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส (E. Ray Harrell¹)

E. Ray Harrell¹ ยังได้เสนอวิธีการทดลองหาค่าการยืดตัวรวมในชิ้นงานที่ผ่านการอัดรีดและอุณหภูมิที่การยืดตัวปรากฏ โดยหาค่าการหดตัวที่ระยะเวลา 30 นาทีที่อุณหภูมิต่าง ๆ แล้วนำมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง เวลา-อุณหภูมิ และประวัติการยืดตัว (strain history) ของชิ้นงานตัวอย่าง การทดลองสามารถใช้ชิ้นงานตัวเดียวกันหาค่าการหดตัวที่อุณหภูมิต่างๆ ได้อย่างต่อเนื่องจนกระทั่งชิ้นงานนั้นมีการเสื่อม โดยความร้อน แบบจำลองของวิธีการดังกล่าว แสดงในรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 กราฟแสดงเปอร์เซ็นต์การหดตัวที่เวลา 30 วินาที เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ การคืนสภาพและอุณหภูมิการทำให้ยืด ขณะที่ระยะยืดคงที่ 10 เปอร์เซ็นต์ เวลา 10 วินาที (E. Ray Harrell¹)

จากผลงานการวิจัยดังกล่าวจะเห็นได้ว่าปัจจัยที่มีผลต่อค่าการหดตัวของพอลิเมอร์ คือ แรงที่ใช้ในการทำให้ยืด เวลาที่ใช้ และอุณหภูมิขณะทำการยืด การหดตัวจะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งเข้าสู่จุดสมดุล ซึ่งระยะเวลาที่เข้าสู่จุดสมดุล (ไม่มีการหดตัวต่อไป) อาจใช้เวลานาน บางกรณีมากกว่า 1 ปี การเร่งการหดตัวสามารถทำได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิของการคืนสภาพ

F. Thibault, P.A. Tanguy และ D. Blouin² ได้เสนอแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบใหม่ที่พิจารณาผลกระทบของการเคลื่อนที่บริเวณผนังของกระบอกอัดรีด (Barrel) และการเคลื่อนที่บริเวณขอบเขตระหว่างพอลิเมอร์หลอมกับพอลิเมอร์ที่ยังไม่หลอมที่มีต่ออุณหภูมิ ความดัน และอัตราการไหลในเครื่องอัดรีดช่วงการหลอมเหลว ได้มีการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการคำนวณด้วยแบบจำลองใหม่นี้กับผลการคำนวณด้วยแบบจำลองอื่นๆ และผลจากการทดลองพบว่าผลการคำนวณด้วยแบบจำลองใหม่ให้ค่าการทำนายที่ใกล้เคียงกับผลการทดลองของวัสดุประเภท PVC ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลกระทบของการเคลื่อนที่บริเวณผนัง Barrel กับการเคลื่อนที่บริเวณขอบเขตของพอลิเมอร์หลอมที่ติดอยู่กับพอลิเมอร์ที่ยังไม่หลอมมีอิทธิพลต่อการอัดรีด PVC อย่างมีนัยสำคัญ

E.B. Rabinovitch³ ได้ศึกษาผลกระทบของความยาวของ die และสถานะของกระบวนการอื่น ๆ ที่มีต่อปรากฏการณ์ die swell ของ PVC พบว่า ความยาวของ die สามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยไม่ส่งผลกระทบต่อ die swell ขนาดของ die สำหรับ PVC สามารถเปลี่ยนแปลงได้ อยู่ในช่วง $L/D = 5 - 20$ พอลิเมอร์อื่น ๆ มี die swell เพิ่มขึ้นเมื่อ shear rate เพิ่มขึ้น แต่ PVC ที่ใช้ทำเป็นแผ่นมี die swell เปลี่ยนแปลงไม่มากเมื่อ shear rate เปลี่ยนพฤติกรรมดังกล่าวทำให้ PVC สามารถเพิ่มอัตราการผลิตได้มากกว่าพอลิเมอร์ชนิดอื่น ๆ

K.T. Varughese⁴ ได้ศึกษาพฤติกรรมการไหลของ PVC ผสมกับ ENR (epoxidized natural rubber) ที่ไหลผ่าน capillary rheometer โดยทำการศึกษาความหนืด ความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์หลอมเหลวและลักษณะของผิว (โดยใช้ scanning electron microscope) พบว่าความหนืดของ PVC เพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ ENR เพิ่มขึ้น ส่วนความยืดหยุ่นของพอลิเมอร์หลอม เช่น die swell ratio, normal stress difference และการคืนรูปของความเครียดเฉือนที่ความเค้นเฉือนคงที่มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนกระทั่งอัตราส่วนผสมของ ENR มีค่า 50% เมื่ออัตราส่วนผสมของ ENR เพิ่มขึ้น die swell และการคืนรูปของความเครียดเฉือนลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ขณะที่ normal stress difference และ elastic shear modulus ไม่ขึ้นกับอุณหภูมิในทุก ๆ ค่าของความเค้นเฉือน นอกจากนี้ยังให้ข้อสังเกตว่าธรรมชาติของการเสียรูปที่ผิวมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้นสำหรับการไหลแบบสม่ำเสมอ smooth extrudate และเป็นแบบไม่เชิงเส้นสำหรับการไหลแบบไม่สม่ำเสมอ distorted extrudate

B. Haworth, L. Chua และ L. Thomas⁵ ได้ศึกษาผลกระทบของสารเติมแต่งประเภทอะคริลิก (PA) ทางด้านน้ำหนักโมเลกุล องค์กรประกอบ และอัตราส่วนผสมที่มีต่อสมบัติทางด้านความทนต่อแรงดึงโดยใช้ Rutherford elongational rheometer (RER) รวมทั้งวิเคราะห์ผลกระทบของอุณหภูมิการบดและความเร็วการดึงที่ทดสอบต่อสมบัติของสารประกอบ PVC/PA พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการบดมีผลกระทบน้อยมากต่อสมบัติทางด้านความเค้นและความเครียดทางด้านแรงดึง ขณะที่ความเร็วการดึงที่ใช้ในการทดสอบมีผลกระทบมากกว่า จากผลการทดลองพบว่าสารเติมแต่งประเภทอะคริลิกมีส่วนช่วยเพิ่มความทนต่อแรงดึงให้ยึดได้โดยขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลและอัตราส่วนผสม ผลการศึกษาได้ถูกนำไปใช้ในการทำนายพฤติกรรมการไหล และใช้ในการทดลองผลิตโฟมด้วยการอัดรีด พบว่าการเลือกสารเติมแต่งที่เหมาะสมช่วยปรับปรุงคุณลักษณะของโฟมที่ผลิตได้โดยช่วยลดความหนาแน่นลงมากเนื่องจากพอลิเมอร์มีความสามารถในการทนแรงดึงเพิ่มขึ้น